

0 0 0 mmで充填した以外は実施例 1 と同様にして反応を開始したが、触媒層ホットスポット部の温度が 4 0 0 °C を超え、反応状態が不安定になり反応を継続できなかった。

#### 【 0 0 3 6 】 比較例 3

実施例 2 において、触媒 3 のみを触媒層長 3 0 0 0 mm で充填した以外は実施例 2 と同様にして反応を行った。

反応結果を表 3 に示した。

| 比較例 | 反応時間<br>(時間) | 塩浴温度<br>(°C) | 触媒層最高温度 (°C) |     |     | アクロレイン<br>反応率<br>(モル%) | アクリル酸<br>収率<br>(モル%) |
|-----|--------------|--------------|--------------|-----|-----|------------------------|----------------------|
|     |              |              | 1層目          | 2層目 | 3層目 |                        |                      |
| 1   | 初期           | 265          | 330          | —   | —   | 98.0                   | 90.5                 |
|     | 2000         | 270          | 332          | —   | —   | 98.5                   | 91.0                 |
|     | 8000         | 280          | 340          | —   | —   | 97.3                   | 89.9                 |
| 3   | 初期           | 260          | 328          | —   | —   | 97.5                   | 90.5                 |
|     | 2000         | 265          | 330          | —   | —   | 98.0                   | 91.5                 |
|     | 8000         | 275          | 335          | —   | —   | 97.0                   | 90.2                 |

#### 【 0 0 3 9 】 実施例 3

アンチモン原料として三酸化アンチモンを、またチタン原料として二酸化チタンを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で外径 6 mm、内径 2 mm、長さ 6 mm のリング状の触媒 5 と外径 5 mm、内径 2 mm、長さ 5 mm のリング状の触媒 6 を得た。これらの触媒の酸素を除く組成は以下の通りであった。

#### 【 0 0 4 0 】 $\text{Mo}_{12}\text{V}_7\text{W}_{1.2}\text{Sb}_{1.5}\text{Cu}_{3}\text{Ti}_3$

このようにして得られた触媒を、熔融硝酸塩浴にて加熱された内径 2 0 mm のステンレス製反応管に反応ガス入口側から順に触媒 5 の層長 8 0 0 mm、触媒 6 の層長 2 2 0 0 mm となるように充填し、下記の組成の反応ガスを、空間速度 (SV)  $2000\text{Hr}^{-1}$  で導入し反応させた。

#### 【 0 0 4 1 】

アクロレイン 1 2 容量%  
酸素 1 4 容量%  
水蒸気 2 1 容量%  
窒素等の不活性ガス 5 3 容量%

この反応に用いた 2 種類の触媒の形状、体積および体積比を表 1 に、また反応結果を表 4 に示した。

#### 【 0 0 4 2 】 実施例 4

鉄の原料として硝酸第二鉄を、バリウムの原料として硝酸バリウムを、セリウムの原料として酸化セリウムを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法にして、外径 1 2 mm、内径 4 mm、長さ 1 2 mm のリング状の触媒 7、外

#### 【 0 0 3 7 】 比較例 4

実施例 2 において、触媒 4 のみを触媒層長 3 0 0 0 mm で充填した以外は実施例 2 と同様にして反応を開始したが、触媒層ホットスポット部の温度が 4 0 0 °C を超え、反応状態が不安定になり反応を継続できなかった。

#### 【 0 0 3 8 】

#### 【 表 3 】

径 8 mm、内径 2 mm、長さ 8 mm のリング状の触媒 8、および外径 5 mm、内径 2 mm、長さ 5 mm の触媒 9 を調製し、熔融硝酸塩浴にて加熱された内径 3 0 mm のステンレス製反応管に反応ガス入口側から順に触媒 7 の層長 1 0 0 0 mm、触媒 8 の層長 1 0 0 0 mm、触媒 9 の層長 1 0 0 0 mm となるように充填し、実施例 3 と同じ反応条件にて反応させた。この反応に用いた 3 種類の触媒の形状、体積および体積比を表 1 に、また反応結果を表 4 に示した。

【 0 0 4 3 】 なお、触媒 7、8 および 9 の酸素を除いた組成は、以下の通りであった。

#### 【 0 0 4 4 】 $\text{Mo}_{12}\text{V}_6\text{W}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_2$

#### 実施例 5

ジルコニウム原料として酸化ジルコニウムを、カルシウム原料として水酸化カルシウムを用いた以外は、実施例 2 と同様な方法で直径 1 0 mm の球状の触媒 1 0 と直径 3. 5 mm の球状の触媒 1 1 を得た。これら触媒の酸素を除いた組成は以下の通りであった。

#### 【 0 0 4 5 】 $\text{Mo}_{12}\text{V}_6\text{W}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}$

熔融硝酸塩浴にて加熱された内径 2 5 mm のステンレス製反応管に反応ガス入口側から順に触媒 1 0 の層長 1 2 0 0 mm、触媒 1 1 の層長 1 8 0 0 mm となるように充填し、プロピレンを含有してなる原料ガスをモリブデン-ビスマス系の触媒存在下に接触気相酸化して得られた下記組成の反応ガスを空間速度 (SV)  $2000\text{Hr}^{-1}$  で導入し反応させた。

## 【 0 0 4 6 】

アクロレイン 8 容量 %  
 酸素 1 0 容量 %  
 水蒸気 2 0 容量 %  
 未反応プロピレンおよび  
 副生有機化合物 2 容量 %

窒素等の不活性ガス

6 0 容量 %

この反応に用いた 2 種類の触媒の形状、体積および体積  
 比を表 1 に、また反応結果を表 4 に示した。

【 0 0 4 7 】

【表 4】

| 実施例 | 反応時間<br>(時間) | 塩浴温度<br>(℃) | 触媒層最高温度 (℃) |      |      | アクロレイン<br>反応率<br>(モル%) | アクリル酸<br>収率<br>(モル%) |
|-----|--------------|-------------|-------------|------|------|------------------------|----------------------|
|     |              |             | 1 層目        | 2 層目 | 3 層目 |                        |                      |
| 3   | 初期           | 250         | 325         | 320  | —    | 99.4                   | 94.3                 |
|     | 2000         | 250         | 321         | 318  | —    | 99.3                   | 94.1                 |
|     | 8000         | 255         | 328         | 325  | —    | 99.4                   | 94.2                 |
| 4   | 初期           | 245         | 313         | 314  | 314  | 99.0                   | 94.0                 |
|     | 2000         | 246         | 313         | 315  | 314  | 99.2                   | 94.1                 |
|     | 8000         | 250         | 318         | 319  | 319  | 99.2                   | 94.0                 |
| 5   | 初期           | 250         | 303         | 320  | —    | 99.4                   | 93.8                 |
|     | 2000         | 253         | 303         | 321  | —    | 99.3                   | 93.7                 |
|     | 8000         | 260         | 305         | 318  | —    | 99.2                   | 93.9                 |

## 【 0 0 4 8 】 実施例 6

マグネシウム原料として酸化マグネシウムを用いた以外  
 は、実施例 2 と同様にして、直径 6 mm の球状の触媒 1  
 2 と直径 8 mm の球状の触媒 1 3 を、スズの原料として  
 酸化スズを、チタンの原料として二酸化チタンを用いた  
 以外は実施例 1 と同様にして外径 6 mm、内径 2 mm、  
 長さ 4 mm のリング状触媒 1 4 を得た。この時、触媒 1  
 2 および 1 3 の酸素を除く組成は以下の通りであった。

【 0 0 4 9 】 Mo12V6W2Cu1.5Mg0.1

また、触媒 1 4 の酸素を除く組成は以下の通りであつ  
 た。

【 0 0 5 0 】 Mo12V4Sn0.5W2Cu2Ti2

実施例 1 の条件にて反応を行ったところ、触媒 1 2 のみ  
 を 3 0 0 0 mm 充填した場合と、触媒 1 4 のみを 3 0 0  
 0 mm 充填した場合には、どちらも触媒層温度が高く暴  
 走反応が起きる危険があったため反応を行うことができ  
 なかった。また、触媒 1 3 のみを 3 0 0 0 mm 充填した  
 場合は、反応は無事に開始されたが、反応開始から 5 日  
 目で反応温度 2 7 0℃、触媒層最高温度 3 3 0℃にてア  
 クロレイン反応率 9 7. 5 モル%、アクリル酸収率 8  
 9. 5 モル%を得た。

【 0 0 5 1 】 一方、反応ガス入口側に触媒 1 3 を 1 0 0  
 0 mm、出口側に触媒 1 4 を 2 0 0 0 mm 充填して同じ

反応を行ったところ、反応は無事に開始され、反応開始  
 から 5 日目で反応温度 2 5 2℃にてアクロレイン反応率  
 9 9. 5 モル%、アクリル酸収率 9 4. 5 モル%を得  
 た。この時の触媒層最高温度は、3 0 5℃であった。な  
 お、触媒 1 4 に対する触媒 1 3 の体積比は 4. 7 / 1 で  
 ある。

## 【 0 0 5 2 】 実施例 7

実施例 2 の方法に準じて、直径 6 mm の球状  $\alpha$ -アルミ  
 ナを用い、下記の組成の触媒 1 5 を調製した。なお、触  
 媒調製時の熱処理温度は 4 0 0℃であった。

【 0 0 5 3 】 Mo12V5W1.5Cu2.5Sr0.1

以下、実施例 1 において、触媒 1 および触媒 2 の代わり  
 に、上記触媒 1 5 を単独で用い、反応温度を 2 5 5℃に  
 した以外は、実施例 1 と同様にして酸化反応を行ったと  
 ころ、触媒層のホットスポット部の温度が 3 8 0℃を超  
 え、反応を続けることができなかったため反応を中止し  
 た。

【 0 0 5 4 】 また、上記触媒 1 5 の調製において、触媒  
 調製時の熱処理温度を 4 2 0℃に変更した以外は同様に  
 して触媒 1 6 を調製した。以下、実施例 1 において、触  
 媒 1 および触媒 2 の代わりに、触媒 1 5 および触媒 1 6  
 を用い、反応管に反応ガス入口側から順に触媒 1 6 を 5  
 0 0 mm、触媒 1 5 を 1 5 0 0 mm 充填した以外は実施

例 1 と同様に酸化反応を行ったところ、触媒層中のホットスポット部の温度は 3 4 0 °C に低下したが、アクロレイン反応率 9 9 . 7 モル%、アクリル酸の収率は 8 9 . 0 モル%であった。

【 0 0 5 5 】そこで、直径 8 mm の  $\alpha$ -アルミナを用いた以外は、触媒 1 6 と同様にして触媒 1 7 を調製した。次に、実施例 1 において、触媒 1 および触媒 2 の代わりに触媒 1 5 および触媒 1 7 を用い、反応管に反応ガス入

口側から順に触媒 1 7 を 5 0 0 mm、触媒 1 5 を 1 5 0 0 mm 充填した以外は実施例 1 と同様に酸化反応を行ったところ、触媒層中のホットスポット部の温度は 3 0 0 °C に低下し、アクロレイン反応率 9 9 . 4 モル%、アクリル酸収率 9 4 . 2 モル%であった。なお、触媒 1 5 に対する触媒 1 7 の体積比は 2 . 4 / 1 である。

【 0 0 5 6 】